

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

14.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 9月17日  
Date of Application:

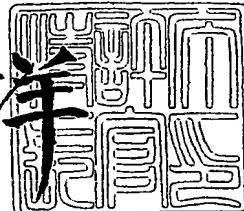
出願番号 特願2004-271466  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2004-271466]

出願人 キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2005年 2月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川洋



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 0008893-01  
**【提出日】** 平成16年 9月17日  
**【あて先】** 特許庁長官 殿  
**【国際特許分類】** C23C 16/00  
                          A61C 13/02  
  
**【発明者】**  
    **【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
    **【氏名】** 市原 滋  
  
**【発明者】**  
    **【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
    **【氏名】** 田 透  
  
**【発明者】**  
    **【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
    **【氏名】** 安居 伸浩  
  
**【特許出願人】**  
    **【識別番号】** 000001007  
    **【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
    **【氏名又は名称】** キヤノン株式会社  
    **【代表者】** 御手洗 富士夫  
  
**【代理人】**  
    **【識別番号】** 100090538  
    **【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
    **【弁理士】**  
    **【氏名又は名称】** 西山 恵三  
    **【電話番号】** 03-3758-2111  
  
**【選任した代理人】**  
    **【識別番号】** 100096965  
    **【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
    **【弁理士】**  
    **【氏名又は名称】** 内尾 裕一  
    **【電話番号】** 03-3758-2111  
  
**【先の出願に基づく優先権主張】**  
    **【出願番号】** 特願2004- 9238  
    **【出願日】** 平成16年 1月16日  
  
**【手数料の表示】**  
    **【予納台帳番号】** 011224  
    **【納付金額】** 16,000円  
  
**【提出物件の目録】**  
    **【物件名】** 特許請求の範囲 1  
    **【物件名】** 明細書 1  
    **【物件名】** 図面 1  
    **【物件名】** 要約書 1  
    **【包括委任状番号】** 9908388

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

少なくとも、Feイオン、Ptイオン、錯化剤を含み、前記Feイオン濃度と前記Ptイオン濃度のモル比(Fe/Pt)が $0.75 \leq Fe/Pt \leq 3$ であることを特徴とするめっき液。

**【請求項 2】**

前記錯化剤が、酒石酸イオン又はクエン酸イオンである請求項1記載のめっき液。

**【請求項 3】**

前記Feイオン濃度が、0.005mol/L以上で0.1mol/L以下である請求項1又は2のいずれか記載のめっき液。

**【請求項 4】**

前記めっき液のpHが、pH 5.0以上pH 10.5以下である請求項1から3のいずれか記載のめっき液。

**【請求項 5】**

前記Feイオンと前記PtイオンがFe錯体及びPt錯体の複錯体を形成している請求項1から4のいずれか記載のめっき液。

**【請求項 6】**

前記めっき液にCuイオン及びCuイオンの錯化剤とを含むことを特徴とする請求項1から5のいずれか記載のめっき液。

**【請求項 7】**

構造体の製造方法であって、

請求項1から6のいずれか記載のめっき液がはいった容器に電極とめっきされる対象物とを用意する工程と、

電極に電圧を印加することによって、めっき液からFePtを含む磁性体を前記対象物にめっきし、構造体を形成する工程とを備える構造体の製造方法。

**【請求項 8】**

請求項7記載の構造体をさらに、450℃以上750℃以下で熱処理を行なうことを特徴とする構造体の製造方法。

**【請求項 9】**

請求項7記載の構造体をさらに、水素存在下で熱処理を行うことを特徴とする構造体の製造方法。

**【請求項 10】**

前記めっきされる対象物が、複数の穴を有する構造体であり、

前記対象物にめっきをし、構造体を形成する工程が、前記穴の中にFePtを含む磁性体をめっきし、構造体を形成する工程である請求項6から8のいずれか記載の構造体の製造方法。

**【請求項 11】**

請求項1から5のいずれか記載のめっき液と前記めっき液を入れる容器と電極とを備え、電極に電圧を印加することによりめっきを行なうことを特徴とする装置。

**【書類名】明細書**

**【発明の名称】**めっき液、めっき液を用いた構造体の製造方法、めっき液を用いた装置

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、めっき液、めっき液を用いた構造体の製造方法、めっき液を用いた装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

パソコンコンピューター（PC）の主記録装置であるハードディスク（HDD）の記録密度は、10年で100倍を超える激しい勢いで増加している。特に近年、HDDは、PCのみならず、デジタル家電や携帯末端用の記録装置として検討されており、更なる記録密度の増大が期待されている。

**【0003】**

現在のHDDでは、ディスクの面内方向に磁化を保持する長手記録方式が採用されているが、長手記録方式では、磁区内の反磁界を抑え且つ媒体上方に強い磁界を出すために磁気記録層を薄くしていく必要がある。磁性層が薄くなると、その中に含まれる個々の磁性粒子の体積が減少し、粒子が保持する磁気エネルギーの大きさが熱エネルギーの大きさを無視できなり、記録された磁化が失われる超常磁性の効果（熱揺らぎ）が顕著になる。

**【0004】**

一方、長手記録方式に対して、ディスクの面直方向に磁化を保持する垂直記録方式では、原理的には記録密度が増大するにつれて減磁界が小さくなり安定化するため、超常磁性が起りにくくと考えられる。このため、近年、磁気記録の高記録密度化を実現する技術として、垂直磁気記録方式が注目されつつある。

**【0005】**

垂直磁気記録媒体の記録層用の材料としては、現在主にCoCr系合金が使用されているが、より一層超常磁性効果を抑制するために、次世代記録膜材料として、 $7 \times 10^7$  e<sub>rg cm<sup>-3</sup></sub>の大きな異方性磁界を持ち、大きな保磁力を得ることが可能な、L10規則合金構造を有するFePt合金が注目されている。

**【0006】**

FePt合金の作成方法として、スパッタ法や蒸着法などの気相急冷法による作成方法が数多く検討されている。気相急冷法による作製されたFePt合金は、成膜直後は不規則相であるfcc相を形成し、成膜後600°C以上の高温熱処理を行うことにより、結晶粒の成長を伴いつつL10構造が形成される。しかしながら、磁気記録媒体ノイズを低くするためには結晶粒の微細化が不可欠であり、更に磁気記録媒体作製プロセスに高温熱処理は、基板が溶出したりするので不向きである。

**【0007】**

600°C以下の熱処理プロセスによりL10構造のFePt規則相を形成させる試みとして、分子線エピタキシー（MBE）法などによりFe及びPt（001）層を交互に原子層づつ積層することで保磁力の大きなFePt磁性体を得る方法や、CuやAg等の第3の添加元素により約5000 Oeの保磁力を持つFePt磁性体を作製する方法が報告されている。

**【0008】**

一方、FePt磁性体の作成方法として、電解めっきを用いた液層法による作成方法が提案されている。電解めっきはスパッタ法や蒸着法で必要とされる高価な真空装置が必要でないため、安価で大量生産が可能な工業化に適した手法である（特許文献1）。

**【0009】**

電解めっき法を用いたFePt磁性体の作成法としては、硫酸鉄とヘキサクロロ白金（IV）酸塩を原料として用いた電解めっき法によるFePt電析膜が提案されている（非特許文献1）。

【特許文献1】特開2002-180259号

出証特2005-3012241

【特許文献2】特開平11-200090号

【特許文献3】特開2004-237431号

【非特許文献1】intermag 2003 "electrodeposited FePt film"

### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0010】

しかしながら、従来のめっき液では、FeイオンやPtイオンの状態が不安定でありFeイオンやPtイオンが比較的安定な化合物を形成しやすい。この場合、形成した化合物が、析出し良好なFePtを得ることが難しい。そこで、FePtめっきするための安定なめっき液の作製が強く望まれていた。

##### 【0011】

このような背景に鑑み、本発明では、FePtをめっきするためのめっき液を提供するものである。

##### 【0012】

また、本発明は、FePtをめっきするためのめっき液を用いた構造体の製造方法を提供するものである。

##### 【0013】

さらに、本発明は、FePtをめっきするためのめっき液を用いた装置を提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0014】

上記の課題は以下に記載した手段により解決された。

##### 【0015】

少なくとも、Feイオン、Ptイオン、錯化剤を含み、前記Feイオン濃度と前記Ptイオン濃度のモル比(Fe/Pt)が $0.75 \leq Fe/Pt \leq 3$ であることを特徴とするめっき液。

##### 【0016】

また、本発明は、少なくとも、Feイオン、Ptイオン、錯化剤を含み、前記Feイオン濃度と前記Ptイオン濃度のモル比(Fe/Pt)が $0.75 \leq Fe/Pt \leq 3$ であるめっき液を用いてめっきを行い、構造体を形成する構造体の製造方法を提供するものである。

##### 【0017】

さらに、本発明は、少なくとも、Feイオン、Ptイオン、錯化剤を含み、前記Feイオン濃度と前記Ptイオン濃度のモル比(Fe/Pt)が $0.75 \leq Fe/Pt \leq 3$ であるめっき液を用いてめっきを行なう装置を提供するものである。

#### 【発明の効果】

##### 【0018】

本発明では、FePtをめっきするためのめっき液に関して、Feイオン濃度とPtイオン濃度のモル比(Fe/Pt)が $0.75 \leq Fe/Pt \leq 3$ にすることによって、めっき液が安定化する。このめっき液を用いることによって、保磁力の高いFePtをめっき法にて提供することを可能にした。また、FePtを孔を有する構造体の孔に充填するにより、高密度記録に有効な磁気記録媒体に応用も可能である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0019】

以下、本発明の実地の形態について説明する。

##### 【0020】

本発明のFePt磁性体は、Feイオン及びPtイオンの金属イオンを含み、前記金属イオンをめっき液中で安定化させる役割を持つ錯化剤が含まれることを特徴とする(本発明におけるFePt磁性体とは、Fe及びPtの組成比が1:1の合金に限定するもので

はない。しかしながら、L10規則合金相を形成するFePtの組成はFeの含有量が50原子%近辺の組成であり、本発明のFePt磁性体とはFeの含有量が40原子%以上60原子%以下程度の範囲の組成比を成すFePt合金の事を示す）。Feイオンを含むめっき液は、多くの場合、2価のイオンとして供給される。しかしながら、水溶液中で2価のFeイオンは容易に3価に酸化される。更に、この3価のFeイオンは水酸化物イオンと反応しFe(OH)3の沈殿物を生じる。即ち、Feイオンを含むめっき液は沈殿を生じやすく不安定化しやすい。上記沈殿物の生成を抑制するためには、金属イオンを錯体として浴中で安定化させることが考えられるが錯化剤の添加には鋭意検討が必要である。

#### 【0021】

即ち、金属イオンと金属錯体の還元電位が異なるため、安易な錯化剤の添加は金属の析出の妨げとなる。また、錯化剤添加により不純物が膜中に取り込まれる可能性や、浴温度やpH等に対する金属錯体の安定性等も考慮する必要がある。また、本発明の目的である、L10規則合金相を形成するFePt磁性体は50原子%Fe近辺の組成とすることが必要であり、組成制御が可能な錯化剤を選択する必要がある。また、複数の金属イオンを含む錯体を形成していても可能である。例えば、FeイオンとPtイオンがFe錯体及びPt錯体の複錯体を形成するものがある。

#### 【0022】

めっき液に添加する錯化剤としては、酒石酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸、リンゴ酸、グルコン酸や、これらの塩が考えられるが、特に酒石酸もしくはその塩および/またはクエン酸もしくはその塩、更には、酒石酸ナトリウムおよび/または酒石酸アンモニウムを用いることが好ましいことを見出した。例えば、Feイオンが存在する溶液中に添加した酒石酸ナトリウムおよび/または酒石酸アンモニウムはFeイオンと結合して酒石酸鉄を形成することが考えられ、更にPtイオン原料であるヘキサクロロ白金(IV)酸塩を含むめっき液中では、上記酒石酸鉄とヘキサクロロ白金(IV)酸塩が結合して安定化していることが、ESI-MS分析結果より示唆される。ここで、ESI-MS(Electrospray Ionization Mass Spectroscopy)とは、大気圧下でLC(液体クロマトグラム)からの液体流を高電圧をかけたキャピラリーから放出させイオン化し、そのイオン成分を質量分析する装置である。

#### 【0023】

本発明では2価のFeイオンとして硫酸鉄及び塩化鉄などを用いることができるが、その他の2価のFeイオンを供給する原料を使用することも可能である。2価のFeイオンと酒石酸イオンより酒石酸鉄が形成されるが、過剰な酒石酸鉄はめっき液中で不安定化し沈殿が生じる。このため、酒石酸イオンとFeイオンの濃度が同じである事が好ましい。更に、酒石酸鉄が溶媒である水中で溶解するために、0.1mol/L以下とすることが必要である。また、好ましくはFeイオン含有量は0.05mol/L以下である。特に、0.05mol/L以下のFeイオン濃度ならばめっき液が非常に安定となる。一方、極端に低いFeイオン濃度の場合は、めっき諸条件の許容範囲が狭くなりFePt組成比に関する再現性に劣る。そのため、Feイオン濃度は0.005mol/L以上とすることことが好ましい。

#### 【0024】

本発明では、Ptイオン原料としてヘキサクロロ白金(IV)酸塩を用いている。ヘキサクロロ白金(IV)酸塩は、pHイオン濃度等の影響によりPt原子に配位している塩化物イオンがH2O及びOH-に置換して経時変化することが知られている。このヘキサクロロ白金(IV)酸塩を本発明のめっき液中で安定化させるために、めっき液中に塩化物イオンが過剰に存在することが好ましい事を明らかにした。

#### 【0025】

塩化物イオン濃度はヘキサクロロ白金(IV)酸塩と等モル濃度以上含む事が必要であり、めっき液の安定性には過剰量の塩化物イオンの存在が適する。めっき時におけるFePt膜の特性を考慮すると、15倍程度までが良好である。

#### 【0026】

目的とするL10規則相を形成する50 atomic%Fe近辺にFePt磁性体の組成を制御するためには、めっき液中に加えた原料である化合物の割合と、めっきの際の電位設定が特に強く影響する。電位の変化は作用電極の面積に対する電流密度の変化に相当し、電流密度が組成比に影響する。また、攪拌条件及び温度などにも影響される。更に、実際に還元反応が生じる電位は電極や溶媒にも影響され金属の還元電位よりも大きな負の電位すなわち過電圧が必要である。

#### 【0027】

前述したように、L10規則相を形成する50原子%Fe近辺の組成比を有するFePt磁性体を作製するためには、めっき時における電位を考慮し、且つ鉄及び白金原料の割合を制御する必要がある。更に、めっき膜の膜質も考慮に入れると、適度な電析速度とする必要もある。大きな負の過電圧は、作用電極上での水素イオンの還元による水素の発生が生じるため電析速度に影響し膜質が劣化する。そのため適度な電位設定が必要となる。上述した状況及び安定しためっき液から再現良く所望のFePt磁性体を作製するために、本発明では添加する鉄原料／白金原料（ここでは塩化白金酸）の濃度比（Fe/Pt）が $0.75 \leq Fe/Pt \leq 3$ であることが好ましいことを見出した。更に、酒石酸鉄の溶解性及び得られるFePt薄膜の安定性等から、本発明では、Feイオン濃度が $0.1\text{ mol/L}$ 以下及び $0.005\text{ mol/L}$ 以上であることが必要である。特にFeイオン濃度が $0.05\text{ mol/L}$ 以下 $0.1\text{ mol/L}$ 以上で、 $1 \leq Fe/Pt \leq 2$ であることが好ましい。Fe/Pt $< 0.75$ では、目的とする50 atomic%FeのFePt合金が得られない。また、Fe/Pt $> 3$ であると不安定化し沈殿が生じやすい。

#### 【0028】

電解めっき法より作製されるFePt磁性体の概観や応力などの物理的特性及び磁気特性は、析出するFePtの組成、粒径、及び配向等に左右されるが、これらはめっき液条件及びめっき条件等様々な要因の影響を受ける。

#### 【0029】

更に、本発明のめっき液の場合、pH 5.0未満及びpH 10.5より大きいときでは浴が不安定化する。そのため、pH 5.0以上10.5以下が好ましく、pH 7以上9以下がより好ましい。pH調整剤は特に限定されないが、過剰のアンモニア存在下では、ヘキサクロロ白金（IV）酸塩とアンモニアとの反応によりヘキサクロロ白金（IV）酸アンモニウムの沈殿を生じる可能性があるため、過剰なアンモニウムイオンを避けるために、水酸化ナトリウム等を用いると良い。

#### 【0030】

上記めっき液中には支持電解質として硫酸ナトリウム、緩衝剤として塩化アンモニウム、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム等の添加剤を用いても構わない。

#### 【0031】

めっき液の温度は、好ましくは15～70℃、より好ましくは25～50℃である。浴温が高すぎると沈殿等が生じて浴が不安定となる。温度上昇に伴いPt析出量が増加するため、浴温度に応じた電位及び原料Fe/Pt比を制御することも必要となる。

#### 【0032】

上記FePtめっき液を用いることにより、40～60原子%Feを有するFePt磁性体を作製することができる。FePt組成は蛍光X線分析（XRF）及び高周波誘導プラズマ結合分析（ICP）などにより確認することができる。

#### 【0033】

上記のようにして作製されるFePt磁性体は、めっき直後はfcc相を有する合金であり、磁気記録媒体に適する高い保磁力（Hc）は得られないが、成膜後400℃の熱処理によりL10構造形成が始まり、450℃以上に熱処理することで4000 Oeを超える保磁力を得ることができる。温度としては、450℃以上750℃以下が好ましい。

#### 【0034】

更に、水素存在下で熱処理することにより、350℃以上でL10構造が形成され、4000 Oeを超える保持力を得る事ができる。保持力については、AGM（Altum

ating Gradient Magnetometer) により測定を行った。

#### 【0035】

ここで、FePtめっき膜の下地層は電気伝導性を有することが必要条件であるが、更に、熱処理時においてFePt磁性体が拡散し規則化されるためには、下地層にAg及びCu薄膜を用いることが好ましい。

#### 【0036】

一方、Feが60原子%以上または40原子%以下では熱処理後に高い保磁力を有するFePt磁性体は得られない。前記FePt磁性体には不純物として水素や酸素や炭素などが微量含まれていても構わないが、多量の不純物を含む場合は、FePt磁性体を用いた磁気記録媒体の特性は劣化するため、これら不純物は少ない方が好ましい。

#### 【0037】

次に、本発明のFePt磁性体を直径100nm以下の細孔に充填した磁気記録媒体について説明する。

#### 【0038】

＜磁気記録媒体の構成＞

図1は本発明の磁性体を細孔に充填した磁気記録媒体の構成を示す模式図である。

#### 【0039】

図1において、10は基板、11は下地電極層、12は記録層、13は保護層、14は潤滑層、15は磁性体である。

#### 【0040】

また、本発明に用いる基板10は、ガラス基板、石英基板、シリコン基板など、平滑なものであれば用いることが可能である。

#### 【0041】

ここで、記録層12は以下に説明する微細なホールを有する構造体に本発明の磁性体15を充填したものであり、充填した磁性体はL10規則合金であり、そのc軸は基板垂直方向に配向していることが好ましい。

#### 【0042】

次に、図2に示すような記録層の母体となる微細なホールを有する構造体としては、アルミニウムの陽極酸化によるホールの形成法と、円柱状アルミニウムの周りを取り囲むように配置されるシリコン（またはゲルマニウム、シリコンゲルマニウム）からなるAlSi（またはAlGe、AlSiGe）構造体を用いたホールの形成法がある。以下これらの詳細を説明する。また、ブラックコポリマー等の構造体を用いても良い。

#### 【0043】

これら構造体の特徴は、図2におけるホールの直径22とホール間の間隔23で特徴付けられる。ホールの直径によって以下にアルミナからなるホールとシリコンやシリコンゲルマニウムを母体とするホールについて説明する。

#### 【0044】

まず、アルミニウムの陽極酸化で得られる微細なホールを有する構造体についての特徴を記載する。

#### 【0045】

基板上に配置されたアルミニウム膜において、微細なホール20を形成したい部分をリン酸、亜硫酸、硫酸等の水溶液中に浸漬し、それを陽極として電圧を印加することで自己組織的にホールが形成される。このとき形成されるホール間の間隔23は、印加した電圧で決まり、 $2.5 \times$ 電圧(V) [nm] の関係が知られている。しかし、ホール間の間隔23は10nm程度が最小の周期である。同時に、ホールの直径22も最小で8nm程度となっている。

#### 【0046】

また、アルミニウム膜の表面に規則的な窪みをつけることで、そこを基点に規則的なホールがハニカム状や正方状に形成されることも特徴であり、特にパーソナルメディアに対して大きな可能性を有していることが特徴である。

**【0047】**

上記のアルミニウムの陽極酸化で得られる微細なホールを有する構造体の具体例は、特許文献2に記載されている。

**【0048】**

次に、基板垂直方向に立ったアルミニウムを成分とする柱状アルミニウム部分と柱状アルミニウム部分の側面を囲むように配置されるSi、GeまたはSiGeを成分とする構造体について説明する。ここではSiを例に用いるが、GeまたはSiGeでも同様である。

**【0049】**

まず、柱状A1部分が基板垂直方向に真直ぐ立っており、その円柱の側面を囲むようにSi部分が構造体の母材21として配置された構造を有することが特徴である。なお、A1部分にはSiが、Si部分にはA1が僅かに混入している。また、この構造体を形成するには、A1とSiの非平衡状態における同時成膜を行なうことが好ましい。また、柱状A1部分は基板垂直方向に真直ぐ立っており、柱状A1部分が溶解するような酸やアルカリに浸漬することで柱状A1部分のみ溶解、除去できることが特徴である。それには、リン酸、硫酸、アンモニア水など複数の酸またはアルカリが該当する。

**【0050】**

また、このA1Si構造体を硫酸等の水溶液中で陽極酸化することでも柱状A1部分を除去することが可能である。このとき、Si部分は陽極酸化中に酸化され、 $(A1 \times Si_{1-x})zO_1 - z$ となる。そこで、xの範囲は $0 < x \leq 0.2$ で好ましくは、 $0 < x \leq 0.1$ である。また、酸化状態は $0.334 \leq z \leq 1$ の範囲であり、酸化していない状態も含まれる。また、酸化する場合には、陽極酸化等を行なえばよく、その陽極酸化の終了は、下地層へ細孔が到達した時点から $30\text{ sec} \sim 60\text{ sec}$ の間に終了することが好ましい。または、陽極酸化の電流値が極小値に達する時点まで陽極酸化を行なっても良い。さらに、酸化は酸素雰囲気中のアーナーでも良い。

**【0051】**

このA1を除去したA1Si構造体は、組成にも依存するがホールの直径22の範囲が $1\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$ で、ホール間の間隔23の範囲が $3\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ であることを特徴とする。以上からA1部分の除去の手段によっては、微細なホール20を取り囲む壁はSiまたはその酸化物で構成されることが特徴である。

**【0052】**

上記のSi、GeまたはSiGeを成分とする構造体の具体例は、特許文献3に記載されている。

**【0053】**

次に、上記下地電極層11は、配向制御のために(001)配向したMgOを挿入しても良い。特に、ホールに充填する磁性材料の配向を制御するために下地電極層11の配向を(111)または(001)を適宜選択することが好ましい。本発明の磁性体におけるL10規則合金層のc軸を基板垂直方向に配向させるためには下地電極層11が基板面に対して平行に正方状の結晶配列を有していることが好ましい。特に、fcc構造の(001)配向を利用することが好ましい。

**【0054】**

上記の基板10にA1を用いる場合は、硬度を確保するためにNiP膜をめっき法などにより下地層として形成しておくことが望ましい。

**【0055】**

また、基板10と下地電極層11の間に軟磁性層を裏打ち層として形成することが有効である。また、その裏打ち層としては、Ni<sub>t</sub>Fe<sub>1-t</sub>を主成分とする膜が使用可能であり、tの範囲は0.65から0.91であることが望ましく、さらに一部Ag、Pd、Ir、Rh、Cu、Cr、P、Bなどを含んでも良い。その他のFeCo、FeTaCやアモルファス材料の軟磁性体も採用可能である。

**【0056】**

また、磁気記録媒体の上部表面は、ダイヤモンドスラリー等を用いた精密研磨を施しており、その凹凸の  $r_{\text{rms}}$  (凹凸の 2 乗平均の平方根) は 1 nm 以下である。さらに表面には保護層 13 を形成することが好ましく、ヘッドとの摩擦に対して耐磨耗性を持たせるために、カーボンの他カーバイト、窒化物等の高硬度の非磁性材料を用いることが有効である。

#### 【0057】

また、潤滑層 14 は、PFPE (パーフルオロポリエーテル) を塗布することが好ましい。

#### 【0058】

微細なホールに磁性体を充填する方法は、ホール底部に電極を配置することで電着法により行うことができる。

#### 【0059】

また、充填した磁性体を L10 規則合金化する方法は、500°C 以下の温度でアニール処理することにより行うことができる。

#### 【0060】

本発明の磁気記録媒体は垂直磁気記録媒体として有効である。

#### 【実施例】

##### 【0061】

以下に実施例をあげて、本発明を説明する。

##### 【0062】

###### 実施例 1

本実施例においては、FePtめっき液の作成に関する。

##### 【0063】

めっき液 A として、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸塩 0.015 mol/L、塩化鉄 0.02 mol/L、即ちヘキサクロロ白金 (IV) 酸塩 : 塩化鉄 (Pt : Fe) = 2 : 3 のめっき液を用意した。ここでは、酒石酸アンモニウムを錯化剤とし、0.02 mol/L、NaCl を 0.1 mol/L 添加した。めっき液温度を 25 度として、水酸化ナトリウムを用いてめっき液中の pH が pH 8 のめっき液 A を作製した。比較用として、めっき液 B は pH 3 に、めっき液 C は pH 11 に調整した。

##### 【0064】

めっき液 A が特に良好な状態であり、長時間安定なめっき液であったが、浴 B、C は不安定であり、しばらく放置しておくと沈殿が生じた。

##### 【0065】

めっき液 D として、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸塩 0.01 mol/L、塩化鉄 0.01 mol/L、即ちヘキサクロロ白金 (IV) 酸塩 : 塩化鉄 = 1 : 1 のめっき液を用意した。ここでは、酒石酸アンモニウムを錯化剤とし、0.01 mol/L 添加した。めっき液温度を 25 度として、水酸化ナトリウムを用いてめっき液中の pH が pH 8 のめっき液 D を作製した。

##### 【0066】

めっき液 E は、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸塩 0.01 mol/L、塩化鉄 0.03 mol/L、即ちヘキサクロロ白金 (IV) 酸塩 : 塩化鉄 = 1 : 3 のめっき液を用意した。ここでは、酒石酸アンモニウムを錯化剤とし、0.03 mol/L 添加した。めっき液温度を 30 度として、水酸化ナトリウムを用いてめっき液中の pH を調整し、pH 8 のめっき液 E を作製した。

##### 【0067】

めっき液 F は、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸塩 0.01 mol/L、塩化鉄 0.05 mol/L、即ちヘキサクロロ白金 (IV) 酸塩 : 塩化鉄 = 1 : 5 のめっき液を用意した。ここでは、酒石酸アンモニウムを錯化剤とし、0.05 mol/L 添加した。めっき液温度を 30 度として、水酸化ナトリウムを用いてめっき液中の pH を調整し、pH 8 のめっき液 F を作製した。

## 【0068】

上記めっき液D、E、Fは塩化鉄と酒石酸アンモニウムの濃度比を一定とし、ヘキサクロロ白金（IV）酸塩：塩化鉄の濃度比が異なるめっき液である。めっき液D、Eは共に良好であり、長時間安定なめっき液であったが、めっき液Fは不安定であった。

## 【0069】

めっき液Gとして、ヘキサクロロ白金（IV）酸塩 $0.02\text{ mol/L}$ 、塩化鉄 $0.04\text{ mol/L}$ 、即ちヘキサクロロ白金（IV）酸塩：塩化鉄=1:2のめっき液を用意した。ここでは、酒石酸アンモニウムを錯化剤とし、 $0.04\text{ mol/L}$ 添加した。めっき液温度を25度として、水酸化ナトリウムを用いてめっき液中のpHを調整し、pH8のめっき液Gを作製した。

## 【0070】

めっき液Hとして、ヘキサクロロ白金（IV）酸塩 $0.02\text{ mol/L}$ 、塩化鉄 $0.05\text{ mol/L}$ 、即ちヘキサクロロ白金（IV）酸塩：塩化鉄=1:2.5のめっき液を用意した。ここでは、酒石酸アンモニウムを錯化剤とし、 $0.05\text{ mol/L}$ 添加した。めっき液温度を25度として、水酸化ナトリウムを用いてめっき液中のpHを調整し、pH8のめっき液Hを作製した。

## 【0071】

上記めっき液G、Hはヘキサクロロ白金（IV）酸塩 $0.02\text{ mol/L}$ に固定した際のめっき液である。めっき液G、Hは共に良好であり、長時間安定なめっき液であった。

## 【0072】

めっき液Iとして、ヘキサクロロ白金（IV）酸塩：塩化鉄=1:0.74のめっき液を用意する。めっき液Jとして、ヘキサクロロ白金（IV）酸塩：塩化鉄=1:3.1のめっき液を用意する。ここでは、酒石酸アンモニウムを錯化剤とし、めっき液I及びJ中の塩化鉄と等モル添加する。めっき液温度を25度として、水酸化ナトリウムを用いてめっき液中のpHを調整し、pH8のめっき液を作製する。めっき液Iは、めっき液としては用いることができる程度に安定である。しかし、FePtのめっき液としては、適当なものではない。めっき液Jは不安定である。

## 【0073】

比較検討として、上述のめっき液A～Hに対して酒石酸アンモニウムを添加しないめっき液A1～G1を作製した。これらのめっき液は比較的不安定であり放置すると沈殿が生じた。特にpHの高いめっき液の場合は非常に不安定であった。

## 【0074】

また、他の比較検討として、上述のめっき液A～Hに対してpHをpH=4.9にするめっき液A2～H2を作製する。さらに、pHをpH=10.6にするめっき液A3～H3を作製する。これらのA2～H2とA3～H3のめっき液は、不安定であり放置すると沈殿が生じる。

## 【0075】

めっき液Kとして、ヘキサクロロ白金（IV）酸塩 $0.01\text{ mol/L}$ 、硫酸鉄 $0.02\text{ mol/L}$ めっき液を用意した。ここでは、酒石酸アンモニウムを錯化剤とし、 $0.02\text{ mol/L}$ 添加した。めっき液温度を25度として、水酸化ナトリウムを用いてめっき液中のpHがpH8のめっき液Kを作製した。めっき浴Kは良好なめっき浴となった。めっき浴KにNaClを $0.03$ 、 $0.10$ 、 $0.12\text{ mol/L}$ 添加したところ、めっき浴の長期安定性が更に増し、より好ましいめっき浴となった。

## 【0076】

これは、塩化物イオンの濃度の増加による、ヘキサクロロ白金（IV）酸塩中の配位子である塩化物イオンと溶媒であるH<sub>2</sub>O及びOH<sup>-</sup>との置換反応が抑制されるためと考えられる。

## 【0077】

## 実施例2

本実施例においては、安定なFePtめっき液を用いたFePt磁性体に関する。

## 【0078】

実施例1に示しためっき液Aに、緩衝剤として塩化アンモニウム0.03mol/L、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム0.001mol/Lを加えためっき液を作製した。上記添加剤はめっき中の浴中pHの安定及びめっき膜の膜質改善などに寄与する。添加量は、適宜用いる用途等によって変更することが可能である。

## 【0079】

上記めっき液を用いて、FePt磁性体をめっきにて作製した。作用極としてSi基板に電極下地層としてAg及びCuをスパッタ法にて50nm成膜した基板を用いた。補助電極には白金板、基準電極にはAg/AgClを用いた。めっき時の電位を-1.5Vとしたところ、Fe50Pt50の組成を有するFePt磁性体が得られた。

## 【0080】

上記のFePt磁性体を400°Cでアニールした膜の保持力を測定したところ1000Oeであった。更に、同膜を450°Cにアニールしたところ4000Oe以上の大さな保磁力が得られた。めっき液の攪拌速度や印加した電圧や温度によって、保磁力が異なるが、450°C以上であれば4000Oe以上の大さな保磁力が得られる。これは、FePtの規則化がよりよい状態になっていると考えられる。

## 【0081】

Ag及びCu下地を用いた本発明のFe50Pt50の組成を有するFePt磁性体は、比較的低い450°Cにて、規則合金であるL10構造を形成し、4000Oe以上の保持力を得ることができた。

## 【0082】

また、実施例1に示す、実施例2以外の安定なFePtめっきにおいても、Fe50Pt50の組成を有するFePt磁性体を作製することが可能であり、450°CにてアニールすることによりL10構造を形成し4000Oe以上の保持力を得ることが可能である。

## 【0083】

## 実施例3

本実施例では、本発明の磁性体を用いた磁気記録媒体に関する。

## 【0084】

ドーナツ型の2.5インチHDD用ガラス基板を準備し、スパッタリング法により基板垂直方向に(001)配向したMgO10nmと、下地電極層としてAg20nmと、Al56Si44組成のスパッタリングターゲットから成膜されたAlSi構造体30nmを順次成膜した。ここで用いたAlSi構造体は、円柱状のアルミニウム部分とそれを取り囲むSi部分から形成されることが特徴である。

## 【0085】

まず、AlSi構造体のアルミニウム部分を除去して微細なホールを形成するために室温で2.8mol%のアンモニア水に10min浸漬した。このときホールの底部には(001)配向したPt面が露出していることが特徴である。また、アルミニウム部分の除去により図2に示されるような構造となる。ここでは、そのホールの直径は8nmであり、ホール間の間隔は10nmであった。

## 【0086】

次に、このホールに本発明の磁性体を充填する。めっき液はヘキサクロロ白金(I V)酸塩0.015mol/L、硫酸鉄0.02mol/L、酒石酸アンモニウムを0.02mol/L、塩化ナトリウムを0.1mol/L添加し、浴温度を30度として、水酸化ナトリウムを用いてめっき液中pHをpH8に調整した。その後、緩衝剤として塩化アンモニウム0.03mol/L、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム0.001mol/Lを加えた。このめっき液を用いてめっきを行ったところ、組成分析の結果、Fe50Pt50の組成を有するFePt磁性体が得られた。続いて、得られたサンプルを真空中500°Cで30分間アニールを行い磁性体の規則合金化を行った。

## 【0087】

最終的に、FePt磁性体はホール内でL10規則合金化していた。また、その保磁力は基板垂直方向で4000 Oeであった。さらに、構造観察においては、FePt磁性体部分は直径8 nmで磁性体間は平均10 nmであり、磁性体はSiを成分とする非磁性体で分離されていることが確認できた。

#### 【0088】

従って、このような硬磁性体が均一に分散したものは要求される磁気記録媒体としての構造を満たすものであることが示せた。

#### 【0089】

##### 実施例4

本実施例では、Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>の組成を有するFePt磁性体を水素1気圧存在下350℃にて熱処理することにより、規則合金であるL10構造を形成し、4000 Oe以上の保持力を得ることができた。

#### 【0090】

まず、塩化アンモニウム0.001M、酒石酸アンモニウム0.002Mに無水硫酸銅0.002Mを加えた酒石酸銅アンモニウムを用意した。更に、ヘキサクロロ白金(IV)酸塩0.014 mol/L、塩化鉄0.02 mol/L、酒石酸アンモニウムを錯化剤とし、0.02 mol/L、NaClを0.1 mol/L添加したFePtめっき浴に酒石酸銅アンモニウムを添加することにより、Cu添加FePtめっき液を作製した。Cu添加によりめっき浴が不安的化することはない。また、実施例1に示す全てのFePtめっき浴を用いて、FePtCuめっき浴を作成する事が可能である。

#### 【0091】

上記めっき液を用いて、FePtCu合金をめっきにて作製した。作用極としてSi基板に電極下地層としてAg及びCuをスパッタ法にて50 nm成膜した基板を用いた。補助電極には白金板、基準電極にはAg/AgClを用いた。めっき時の電位を-1.0Vとしたところ、Fe<sub>45</sub>Pt<sub>45</sub>Cu<sub>10</sub>の組成を有するFePt合金が得られた。

#### 【0092】

上記のFePtCu磁性体を400℃で熱処理することにより4000Oe以上の保磁力を有することが明らかとなった。更に、水素1気圧存在下350℃でアニールした膜の保磁力を測定したところ5000Oe以上であり、水素存在下にて300℃でアニール処理を行うことにより保磁力の増大が見られた。得られるめっき物の組成は、攪拌速度やめっき液pH、温度、印加電圧によって保磁力が異なる。FePtCu合金では、Cu未添加FePt合金よりも低い熱処理温度にて規則合金相形成に伴う大きな保磁力を得る事が可能である。

#### 【0093】

本実施例では、FePtめっき浴にCuを添加することによりFePtを主成分してCuが添加されたFePtCu合金を作製することが可能である。特に、Cuを酒石酸銅アンモニウムとして添加することにより安定なめっき液が得られ、0 at%≤Cu≤25 at%のCuを含むFePtCu合金の作製が可能である。酒石酸銅アンモニウムの濃度により、FePtCu合金のCu添加量を変えることが可能である。Cu添加が25 at%を超えると得られる合金の膜質が著しく劣化するため、酒石酸銅アンモニウムは0.05 M以下とすることが好ましい。また、FePtCu合金に含まれるCu添加量は、電析電位、めっき浴pH、温度、攪拌速度等の諸条件にも影響を受ける。

#### 【0094】

FePtCu合金は、成膜後400℃以上の熱処理によりL10構造が形成され4000 Oeを超える保磁力を得る事ができ、更に、水素存在下では300℃以上の熱処理により保磁力が増加する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0095】

【図1】本発明の磁性体を用いた磁気記録媒体の実施態様の一例を示す模式図である。

。

【図2】微細なホールを有する構造体の模式図である。

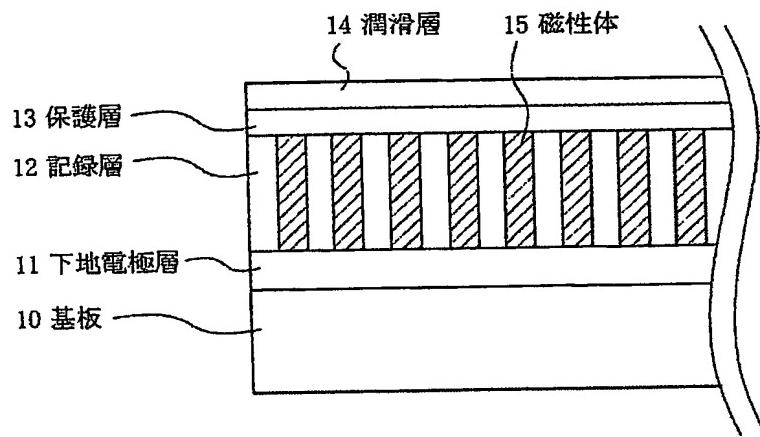
【符号の説明】

【0096】

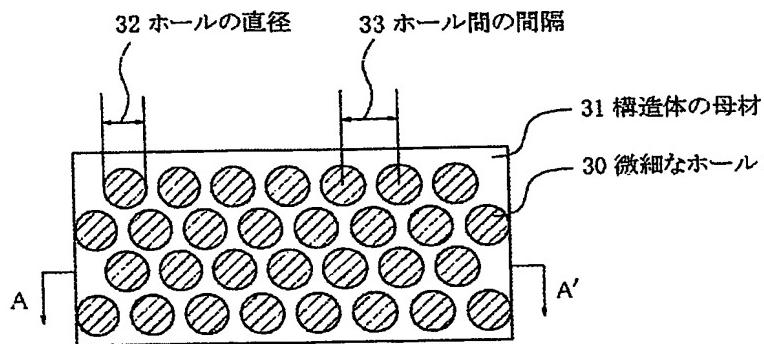
- 1 0 基板
- 1 1 下地電極層
- 1 2 記録層
- 1 3 保護層
- 1 4 潤滑層
- 1 5 磁性体
- 2 0 微細なホール
- 2 1 構造体の母材
- 2 2 ホールの直径
- 2 3 ホール間の間隔

【書類名】図面

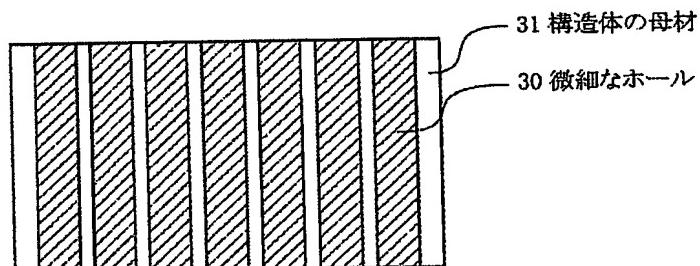
【図1】



【図2】



(a) 平面図



(b) AA' 断面図

**【書類名】要約書****【要約】**

**【課題】** 安定なFePtめっき液を提供することを目的とし、さらに、前記めっき液を用いて特性の良い、特に保磁力の高いFePt磁性体を電解めっき法にて提供することを目的とする。

**【解決手段】** 本発明は、少なくとも、Feイオン、Ptイオン、錯化剤を含み、前記Feイオン濃度と前記Ptイオン濃度のモル比( $Fe/Pt$ )が $0.75 \leq Fe/Pt \leq 3$ であることを特徴とするめっき液を用いることによって、FePtをめっきする良好なめっき液を提供する。

**【選択図】** 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-271466
受付番号	50401587007
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成16年 9月24日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100090538

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン  
株式会社内

【氏名又は名称】 西山 恵三

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100096965

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン  
株式会社内

【氏名又は名称】 内尾 裕一

特願 2004-271466

出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所  
氏 名

1990年 8月30日

新規登録

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

キヤノン株式会社

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/000732

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-271466  
Filing date: 17 September 2004 (17.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse